



(19) Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer:

381 299 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3033/84

(51) Int.Cl.<sup>4</sup> : C04B 14/02  
C09C 1/00, 1/24

(22) Anmeldetag: 25. 9.1984

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1986

(45) Ausgabetag: 25. 9.1986

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS3221420 DE-OS2624790 DD-PS 57543 US-PS4204876  
CHEM.ABSTR. 98:203450T CHEN.ABSTR. 92:95698V  
"CHEMISCHE TECHNOLOGIE", WINNACKER/KÜCHLER, BD. 2, S.  
585

(73) Patentinhaber:

ALCHEM METALL-CHEMIE PRODUKTIONSGES.M.B.H.  
ALTENFELDEN, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

KREIDINGER WALTER  
LEMBACH, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) FARBPRÄPARATION, ENTHALTEND EINES ODER MEHRERE FARBGEBENDE ANORGANISCHE METALLOXIDE, FÜR DIE  
MASENFÄRBUUNG VON BAUSTOFFEN

1021071  
1021072  
1021073  
1021074  
1021075

B  
381 299  
AT

DE 987003

Document AP

Die Erfindung -zweckt sich auf eine Farbpräparation ... einem Gehalt an farbgebenden anorganischen Metalloxyden für die Massefärbung von Baustoffen, wie Beton, Mörtel, Bitumenmassen u.dgl.

Das Durchfärben von Beton, Mörtel, Bitumen u.dgl. Baumaterialien ist eine Gestaltungsmöglichkeit, die immer mehr zunimmt. Gründe dafür finden sich im gesteigerten Umweltbewußtsein, welches die farbliche Anpassung an die Umgebung und den Schmuck von Bauteilen verlangt, weiters kommt Massenfärbung als Ordnungsmerkmal und Verkaufshilfe von an sich unbunten Massenbaustoffen vor allem dort in Frage, wo nachträglich oberflächliche Farbbehandlung aus Gründen mechanischer Beanspruchung (z.B. Gehwegplatten), aber auch aus Kostengründen (Gerüstung, Erhaltungsaufwand) ausscheidet.

Das Durchfärben von kalk-, zement-, kunstharz- oder bitumengebundenen, vorwiegend mit mineralischen Zuschlägen gefüllten Baustoffen mit anorganischen farbgebenden Metalloxyden, sowie auch Ruß, ist allgemein bekannt, wobei vorwiegend Metalloxyde in Pulverform verwendet werden. Weiters ist es bekannt, solche Metalloxyde und unter anderem auch den bei der Bauxitverarbeitung anfallenden Rotschlamm für die Färbung von gebrannten Baustoffen zu verwenden.

So wird z.B. in der DE-AS 2435234 vorgeschlagen, feuchten alkalischen Rotschlamm mit Oxalsäure als Viskositätsniedrigendes Mittel und weiteren an sich bekannten Verflüssigungsmitteln zu versetzen und zu einem Granulat sprühzutrocknen. Diese Trockengranulate werden z.B. in der Keramikindustrie verwendet.

20 Für die Herstellung von Ziegeln ist es weiters durch die DE-OS 2150677 bekannt, filterfeuchten Rotschlamm vor der Vermischung mit Ton mit wasserbindenden anorganischen und/oder organischen Stoffen zu versetzen, das Ton-Rotschlammgemisch zu Ziegelrohlingen zu formen und diese schließlich zu Ziegeln zu brennen. Dabei kann der Rotschlamm beispielsweise im Gemisch mit Flugasche eingesetzt werden.

25 Die DE-OS 1571602 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten aus Rotschlamm als Zuschlagstoff für die Bauindustrie, welches darin besteht, daß dem feuchten Rotschlamm Tonmehl sowie Blähstoffe in Staubkorngröße zugegeben werden, so daß eine formbare Masse entsteht, die in Teilstücke, z.B. in Zylinder- oder Kugelform, gebracht werden kann, worauf die Teilstücke zu einem geblähten Tonkörper gebrannt werden.

30 Die DD-PS Nr.112584 ist ein Verfahren zur Herstellung von Werkstoffen mit glasartiger Phase, vorzugsweise für die Bauindustrie, unter Verwendung des bei der Tonerdeproduktion nach dem Bayer-Verfahren anfallenden Rotschlammes und von Siliziumdioxyd zu entnehmen. Dieses Verfahren besteht darin, daß das gesamte Siliziumdioxyd und/oder siliziumdioxydhaltige Materialien oder ein Ton davon in vollständig oder teilweise mechanisch aktiver Form mit dem Rotschlamm 35 gemischt, gegebenenfalls mit wässrigen Lösungen von Natriumhydroxyd und/oder mit Alkalihydroxyden und Alkalosalzen anorganischer Säuren, Erdalkalioxyden, Erdalkalihydroxyden und Erdalkalosalzen anorganischer Säuren, sowie deren Gemischen nacheinander vermischt bzw. sämtliche Komponenten von vornherein gemeinsam intensiv gemischt, diese Mischungen gegebenenfalls getrocknet und/oder zu Granulaten, Briketts, Pillen, Pellets, Formkörpern oder einer preßfähigen bzw. 40 strangpreßfähigen Paste oder einer vergießbaren, sersprühbaren oder verspritzbaren Schlempe aufgearbeitet und einer Temperaturbehandlung, vorzugsweise zwischen 600 und 1200°C ausgesetzt werden.

Ein Teil dieser bekannten Verfahren umfaßt die Herstellung eines feuchten körnigen Produktes als Zwischenstufe für die Verwendung bei der Ziegelherstellung, wobei aber in jedem Falle 45 eine Brennstufe vorgesehen ist, um das feuchte körnige Produkt in ein gebranntes Produkt oder, im Gemisch mit den Ziegelrohstoffen, in den gebrannten Ziegel überzuführen.

Die Erfindung beweckt die Durchfärbung von Baumaterialien, wie Beton, Mörtel, Bitumen u.dgl., mittels einer Farbpräparation, die anorganische farbgebende Metalloxyde enthält.

Der bekannte Einsatz von trockenen Oxydpulvern zum Durchfärben von Baumaterialien 50 der vorgenannten Art setzt aufwendige Produktionsverfahren voraus, da die fast durchwegs in Suspension bzw. als Filterkuchen anfallenden Oxyde getrocknet werden müssen; sie agglomieren dabei und sind nur mit sehr aufwendigen Mahlverfahren tatsächlich wieder auf Primärkorngröße aufzulösen. Ein wesentlicher Anteil des Produktionsverfahrens entfällt auf diesen Teil der Oxyderzeugung.

Beim Einsatz von flüssig Farbpräparationen bzw. Schlammten entsteht das Problem aufwendiger verlorener Transportgebinde oder eines Leergebinderücktransports sowie des Transportes von großen Mengen Wasser vom Oxydpigmenthersteller zum Verwender.

Werden die Oxyde auf eine Restfeuchte von unter 5% getrocknet und nicht fein gemahlen, sondern nur granuliert, bilden sich, abhängig von den wasserlöslichen Verunreinigungen und der Primärkorngröße und -form, hart Agglomerate, welche auf Kosten der Ergiebigkeit im Betonmischprozeß oder durch einfache Aufschämmung nicht ausreichend aufgelöst werden.

Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer Farbpräparation, bei deren Verwendung keine Staub- oder Schmutzbelästigung auftritt und welche die Nachteile der bisher bekannten flüssigen bis pastenförmigen Produkte und der trockenen pulverförmigen Produkte bei der Durchfärbung von Baumaterialien der vorgenannten Art vermeidet.

Demnach betrifft die Erfindung eine Farbpräparation, enthaltend eines oder mehrere farbgebende anorganische Metalloxyde, für die Massenfärbung von Baustoffen, wie Beton, Mörtel, Bitumenmassen u.dgl., welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie aus einem schüttfähigen Feuchtgranulat 15 aus den genannten Metalloxyden mit einem Wassergehalt von 5 bis 50 Massen-%, bezogen auf das Granulat, besteht.

Die Farbpräparation kann vorzugsweise hergestellt werden, indem man eine wässrige Aufschämmung wenigstens eines farbgebenden anorganischen Metalloxyds zu einer Masse mit pastenförmiger Konsistenz mit einem Wassergehalt von 5 bis 50 Massen-% entwässert und/oder 20 durch Vermischen mit trockenem Metalloxydpulver und/oder Pulvern von inerten Materialien auf einen solchen Wassergehalt bringt, die Masse granuliert und das erhaltene Granulat gegebenenfalls mit trockenen Pulvern der vorgenannten Art und/oder mit Pulvern von Substanzen, die bei Berührung mit Wasser härten, bestreut.

Offensichtlich auf Grund einer Strukturviskosität der feuchten Massen von Metalloxyden 25 haben sich dort, wo mit möglichst geringen Zugaben an Trennmittel, d.s. die vorgenannten, der feuchten Metalloxydmasse zuzusetzenden Trockenpulver, das Auslangen gefunden werden soll, Granulierverfahren als besonders vorteilhaft erwiesen, welche weitgehend auf Druck- und Scherwirkung verzichten und bei denen die Partikelform durch Schneid- oder Schälwirkung ohne Materialverformung erzielt wird. Die geforderte Strukturfestigkeit und damit Schütt- und 30 Rieselfähigkeit des Granulats kann unter dieser Voraussetzung bei gleicher Granulatfeuchte mit geringerer Pulverzugabe erhalten werden. Es ist offensichtlich, daß auch die Verarbeitungstemperatur die Strukturviskosität beeinflußt.

Mit den erfindungsgemäßen Farbpräparationen kann man die gewünschten Farbeffekte in 35 dem eingangs genannten Baumaterialien (Beton, Mörtel, Bitumen u.dgl.) durch Mischen einer oder verschiedenfarbiger Granulate erzielen, wobei das Trennmittel vorteilhaft ebenfalls als Farbspender einbezogen werden kann.

Vorzugsweise liegt die Teilchengröße der Granulatteilchen der erfindungsgemäßen Farbpräparation im Bereich zwischen 1 und 10 mm, da größere Granulatkörnungen unverhältnismäßig lange 40 Mischzeiten bei der Aufschämmung im Betonmischer oder Zementleimbereiter voraussetzen, kleinere Körnungen den Trennmittelbedarf erhöhen und durch das Trennmittel auch zu stark abgetrocknet werden können, was wieder zu schlecht zerteilbaren Pigmentaggregaten auf Kosten der Ergiebigkeit führt.

Bei pulverförmigen Trennmitteln haben sich solche als vorteilhaft herausgestellt, deren Primärkorngröße über der Kornfeinheit im Feuchtgranulat liegt.

45 Die für die erfindungsgemäßen Farbpräparationen verwendeten Metalloxyde können solche sein, welche auch in der Mal- und Anstrichtechnik eingesetzt werden. Die Farbpräparation kann das Metalloxyd oder die Metalloxyde allein oder im Gemisch mit Streckmitteln, Verunreinigungen, wie sie insbesondere bei Oxyden, die als industrielle Nebenprodukte anfallen, vorhanden sind, enthalten..

50 Auf Grund ihrer Billigkeit, Farbeschicht und Witterungsbeständigkeit ist die Verwendung von Eisenoxyden, gegebenenfalls im Gemisch mit andern farbgebenden anorganischen Metalloxyden, von besonderem Vorteil. Andere Farboxyde werden vor allem in solchen Farbpräparationen eingesetzt, wobei das Farbspektrum der Eisenoxyde den Farbwunsch nicht abdeckt. Auch die Verwendung

von Ruß als zusätzl. es Pigment ist möglich und kann imisch mit den Eisenoxydpigmenten Farbpräparationen ergeben, die zu interessanten Farbeffekten führen.

Bei der fakultativen Maßnahme des Bestreuens des erhaltenen Granulats mit trockenen Pulvern können auch solche Pulver eingesetzt werden, die bei Berührung mit Wasser härteten.

5 Ein Beispiel eines solchen Pulvers ist gebrannter Gips, der bei Berührung mit der feuchten Granulatoberfläche erhärtet und die Strukturstabilität des Granulats erhöht.

Eine andere Möglichkeit, die Festigkeit des Granulats zu erhöhen, besteht darin, es mit Lösungen von Wasserglas oder Kunstharz zu bestreuen.

Die im Feuchtgranulat verwendeten Metalloxyde können synthetische Produkte, Naturprodukte 10 oder das Oxyd enthaltende industrielle Neben- oder Abfallprodukte sein. Ein solches Abfallprodukt mit farbgebenden Eigenschaften ist beispielsweise der Rotschlamm, ein tonhaltiges, bei der Tonerdeproduktion anfallendes Material. Der Wassergehalt des Rotschlammes differiert mit der Haldenfeuchte und liegt gewöhnlich zwischen 25 und 45%. In diesem Zustand kann das Produkt im Farbeinsatz nicht manipuliert und dosiert werden, da es, besonders unter Stapelgewicht, zu einem Klotz

15 verklumpt und somit die zur Dosierung und gleichmäßigen Einarbeitung notwendige Schütt- und Rieselfähigkeit nicht besitzt. Im Falle einer Trocknung bilden sich offensichtlich auf Grund der aus der Lösung trocknenden Carbonate harte Agglomerate, welche eine Auflösung in Primärkorngröße auf Kosten der spezifischen Oberfläche und damit der Ergiebigkeit mit wirtschaftlichen Mitteln kaum mehr zulassen; anderseits läßt sich mit Rotschlamm als Farbstoffbasis mit Zusatz 20 anderer pulverförmiger Farbkomponenten bzw. -pigmente ein breites Farbspektrum vom orangen Gelb über Ocker und Rot bis Dunkelbraun erreichen.

Das in der vorgenannten Weise auf einen Wassergehalt von 5 bis 50 Masse-% gebrachte 25 organische Metalloxyd wird vorzugsweise als Granulat in Würstchen-, Tabletten-, Pallet-, Knollen- oder Schuppenform oder einer ähnlichen andern Form verwendet. Das gegebenenfalls auf das Granulat aufgestreute Pulver fungiert als Trennmittel der Granulatteilchen untereinander und erhöht den Trockengehalt zumindest an der Oberfläche des Granulats, abhängig von der Granulatform und von den physikalischen Eigenschaften des Metalloxyds und des Trennmittels, so weit, daß das Pulvergranulatgemenge auch in Großbehältern oder unter Stapeldruck rieselfähig bzw. schüttfähig bleibt.

30 Eine derartige Farbpräparation hat den Vorteil, daß nur ein Bruchteil des Pigments getrocknet und gemahlen werden muß. Der Transportaufwand für den Restwassergehalt ist bedeutend geringer als bei flüssigen Präparationen und es genügen einfache feuchtigkeitsfeste Verpackungen (Plastiksäcke, Textilcontainer) für den Versand und die Lagerung des Produktes. Da Farbpräparationen sich in dieser Form bedeutend einfacher bis auf Primärkorngröße wieder auflösen lassen 35 als die einen normalen Mahlvorgang überstandenen Agglomerate von getrocknetem Pigment, kann am Ort des Verbrauchs das Granulat mit einfachen Rührwerkzeugen bedeutend besser aufgeschlämmt werden. Dies zeigt sich daran, daß Suspensionen, aus ungetrockneten Pigmenten angerührt, viel weniger zum Absetzen neigen als Suspensionen aus demselben, aber getrockneten und gemahlenen Pigment.

40 Es hat sich gezeigt, daß auch das Zugschlagmaterial einer Baustoffmischung so gute Dispergiereigenschaften aufweist, daß die erfundungsgemäß verwendete granulatförmige Farbstoffpräparation in Lieferform der Mischung zugesetzt werden kann und mit guten Ergebnissen eingearbeitet wird. Dieses Auflösen des Granulats wird durch bereits eingearbeitete Zusätze, wie Dispergiermittel, Porenbildner, Verflüssiger u.dgl., unterstützt.

45 Die Verwendung der schüttfähigen Feuchtgranulat ist auch bei wasserunverträglichen Bindemitteln dann möglich, wenn sie dem Zuschlagmaterial zugemischt wird, welches, etwa bei Bitumenmischungen, vor der Bindemittelzugabe erhitzt und intensiv gemischt wird. Das Wasser der Präparation wird dann zeitgerecht weggetrocknet und das Granulatkorn wie in einer Mühle durch das Zuschlagmaterial gemahlen. Ein in diesem Zusammenhang weiteres mögliches Verwendungsfeld der Farbpräparationen liegt bei Schwefelbeton.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1: In einer Schneidmühle mit horizontal rotierendem Teller einer Stärke von 0,5 mm und einer Schneidlochung von 8 mm Durchmesser und 25 mm Teilung wird Rotschlamm mit 30%

Wassergehalt aufgebracht. Das Material läuft gegen eine Staueinrichtung und wird ohne Preßdruck durch die Schneidvorrichtung zu Würstchen von halbkreis- bis sichelförmigem Querschnitt geformt. Unter dem Schneidteller wird getrocknetes gemahlenes gelbstichiges Eisenoxydrot in einer Menge von 20% auf das Feuchtgranulat durch Einstreuen untergemischt. Die so entstandene Farbpräparation wird dem Betonmischgut vor der Wasserzugabe mit 3 bis 10%, bezogen auf das Zementgewicht, zudosiert. Man erhält einen Beton von Tonziegelfarbe.

Beispiel 2: Wie in Beispiel 1 beschrieben wird unter dem Schneidteller 98%iges pulverförmiges Eisenoxydrot aus dem Anfall in sogenannten "Ruthner-Anlagen" zur Salzregenerierung in den Bandbeizen von Stahlwerken eingemischt. Das Gemenge wird sodann auf einem Sieb mit 2 mm 10 Lochung abgesiebt. Es verbleiben etwa 10% des Pulvers als Trennmittel an den Granulatwürstchen, der Rest kann neuerlich eingesetzt werden. Die Farbstoffpräparation ergibt im Betonmischer bei einer Dosierungshöhe ab 0,6% hellbeige bis tonfarbene Betonprodukte.

Beispiel 3: Die Farbstoffpräparation gemäß Beispiel 2 wird dem Zuschlagmaterial einer Bitumenmischung in der Heiztrommel als ganzer oder teilweiser Ersatz des Füllers (5 bis 20% 15 auf Gesamtmenge) zugesetzt. Man erhält einen braunen bis rotbraunen Bitumenbelag.

Beispiel 4: Der Filterkuchen eines Eisenoxydgelbpigments mit ausgeprägter Nadelstruktur und einem Wassergehalt von 60% wird wie in Beispiel 1 granuliert, jedoch unter Zumischung von 20 Masse-% gebranntem schnellbindendem Gips. Das Gemenge wird auf einem Förderband in Einlagen-Stärke so lange transportiert, bis der Gips weitgehend abgebunden hat. Die Farbpräparation 20 wird in den in Beispiel 1 angewendeten Mengen dem Betonmischer zudosiert. Man erhält gelbe Betonprodukte.

Beispiel 5: Eisenoxydgelbpigmentfilterkuchen enthaltend ein Dispergierhilfsmittel wird auf 20% Wassergehalt getrocknet und anschließend granuliert. Man erhält gelbgefärbte Betonprodukte.

Beispiel 6: Durch eine Röhrenfilterpresse auf 15% Wassergehalt entwässerter Filterschlamm 25 aus der Nassentstaubung von LD-Staubwerken (Konvertern) enthaltend zirka 75%  $Fe_2O_3$  wird durch eine Hammermühle gemahlen. Man erhält ein feuchtes schüttfähiges sandförmiges Granulat mit braunem Farbeffekt in Beton.

■

■

■

#### P A T E N T A N S P R U C H :

■ Farbpräparation, enthaltend eines oder mehrere farbgebende anorganische Metalloxyde, für die Massenfärbung von Baustoffen, wie Beton, Mörtel, Bitumenmassen, dadurch gekennzeichnet, 30 daß sie aus einem schüttfähigen Feuchtgranulat aus den genannten Metalloxyden mit einem Wassergehalt von 5 bis 50 Massen-%, bezogen auf das Granulat, besteht.

■

■

Translation

Description

The present invention describes a color preparation comprising coloring inorganic metal oxides for the mass coloring of construction materials like concrete, mortar, asphalt etc.

Mass coloring of concrete, mortar, asphalt and comparable building materials has become a designer tool, that continuously increases in its importance. One of the reasons is found in the increasingly significant consciousness for the environment, that requests an adaptation of construction surfaces to its environment by color and decoration. Mass coloring furthermore may also be used as a marker but may also further sales of usually uncolored bulk construction materials, where mechanical use (for paving stones and slabs) but also cost (scaffolding, maintenance) will prohibit any surface treatment for coloring after installation.

Coloring of construction materials -bound by lime, cement, resins or asphalt and mainly loaded with mineral fillers- with inorganic coloring oxides and also with carbon black is present state of the art, whereby metal oxides are mainly used in powder form. It is also known in the art, to use these metal oxides but also the Red Sludge, a byproduct from the transformation of bauxite, to color fired construction materials.

- German patent DE-AS 2 435 234 proposes to mix moist alkaline Red Sludge with oxalic acid as a viscosity diminisher and with other known liquefiers, and thereafter to granulate these materials by spray drying. These dry granules find use e.g. in the ceramic industry.
- The first publication of the German patent application, DE-OS 2 150 677 teaches to produce bricks and tiles by mixing Red Sludge filter cake with water binding inorganic and /or organic substances, by mixing the same with clay, by moulding the bricks and tiles from this mixture and to harden the formed bodies by firing. The Red Sludge may hereby be used together with fly ash.

The first publication of the German patent application DE-OS 1 571 602 describes a process to produce granules from Red Sludge to be used as additive for the construction industry. According to this process Red Sludge in its moist form is mixed with clay powder and expansion providers in powder form, to yield a mouldable mass which may be formed into a cylinders or spheres that thereafter are fired into blown up clay bodies.

The East German Patent DDR-PS 112 584 describes a process for the manufacture of materials with a glass like phase, preferably for the construction industry, that uses the Red Sludge produced as a waste during production of Bauxite according to the Bayer process and  $\text{SiO}_2$ . This process comprises mixing all  $\text{SiO}_2$  and / or all materials containing the  $\text{SiO}_2$  or parts thereof, all of which or part thereof may be mechanically activated, with the Red Sludge, potentially together with aqueous solutions of Sodium hydroxide, and / or Alkalihydroxides and Alkali salts of inorganic acids, of oxides of Earth-alkali metals, their hydroxides and salts of inorganic acids, as well as mixtures thereof, either by mixing the components one after the other or by mixing the components all together intensely. Thereafter this mixture may potentially be dried and / or transformed into granules, briquettes, pills, pellets, other formed bodies or into a mass that may be pressure moulded or into a paste suitable for extrusion or made into a fluid slurry that may be atomized or sprayed, these mixtures being exposed to a heat treatment, preferably between 600° and 1000° C.

Part of these processes in the known art deal with the production of a moist granular product as an intermediate for use in tile production; they all comprise firing the product to transform the moist granular product into a fired product or, in mixture with the raw materials for tile production to transform these into fired tiles.

It is the objective of this invention to provide a process for the mass coloring of construction materials, like concrete, mortar, Asphalt etc by means of a color preparation containing inorganic coloring metal oxides.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
698  
699  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
798  
799  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
898  
899  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
988  
989  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
998  
999  
999  
1000  
1001  
1002  
1003  
1004  
1005  
1006  
1007  
1008  
1009  
1009  
1010  
1011  
1012  
1013  
1014  
1015  
1016  
1017  
1018  
1019  
1019  
1020  
1021  
1022  
1023  
1024  
1025  
1026  
1027  
1028  
1029  
1029  
1030  
1031  
1032  
1033  
1034  
1035  
1036  
1037  
1038  
1039  
1039  
1040  
1041  
1042  
1043  
1044  
1045  
1046  
1047  
1048  
1049  
1049  
1050  
1051  
1052  
1053  
1054  
1055  
1056  
1057  
1058  
1059  
1059  
1060  
1061  
1062  
1063  
1064  
1065  
1066  
1067  
1068  
1069  
1069  
1070  
1071  
1072  
1073  
1074  
1075  
1076  
1077  
1078  
1079  
1079  
1080  
1081  
1082  
1083  
1084  
1085  
1086  
1087  
1088  
1088  
1089  
1089  
1090  
1091  
1092  
1093  
1094  
1095  
1096  
1097  
1098  
1098  
1099  
1099  
1100  
1101  
1102  
1103  
1104  
1105  
1106  
1107  
1108  
1109  
1109  
1110  
1111  
1112  
1113  
1114  
1115  
1116  
1117  
1118  
1119  
1119  
1120  
1121  
1122  
1123  
1124  
1125  
1126  
1127  
1128  
1129  
1129  
1130  
1131  
1132  
1133  
1134  
1135  
1136  
1137  
1138  
1139  
1139  
1140  
1141  
1142  
1143  
1144  
1145  
1146  
1147  
1148  
1149  
1149  
1150  
1151  
1152  
1153  
1154  
1155  
1156  
1157  
1158  
1159  
1159  
1160  
1161  
1162  
1163  
1164  
1165  
1166  
1167  
1168  
1169  
1169  
1170  
1171  
1172  
1173  
1174  
1175  
1176  
1177  
1178  
1179  
1179  
1180  
1181  
1182  
1183  
1184  
1185  
1186  
1187  
1188  
1188  
1189  
1189  
1190  
1191  
1192  
1193  
1194  
1195  
1196  
1197  
1198  
1198  
1199  
1199  
1200  
1201  
1202  
1203  
1204  
1205  
1206  
1207  
1208  
1209  
1209  
1210  
1211  
1212  
1213  
1214  
1215  
1216  
1217  
1218  
1219  
1219  
1220  
1221  
1222  
1223  
1224  
1225  
1226  
1227  
1228  
1229  
1229  
1230  
1231  
1232  
1233  
1234  
1235  
1236  
1237  
1238  
1239  
1239  
1240  
1241  
1242  
1243  
1244  
1245  
1246  
1247  
1248  
1249  
1249  
1250  
1251  
1252  
1253  
1254  
1255  
1256  
1257  
1258  
1259  
1259  
1260  
1261  
1262  
1263  
1264  
1265  
1266  
1267  
1268  
1269  
1269  
1270  
1271  
1272  
1273  
1274  
1275  
1276  
1277  
1278  
1279  
1279  
1280  
1281  
1282  
1283  
1284

The known use of dry oxide powders for coloring of the aforementioned construction materials demands expensive production processes, since most of the oxides are produced in form of their suspensions or filter cakes and need to be dried; at that occasion they agglomerate and can be refined to their primary particle size but by very expensive grinding methods. This portion of the oxide production represents a very significant part of the overall production process.

When using liquid pigment preparations or slurries, the problems shows in the expensive used and lost slurry transport containers, the transport of multiple use containers back to the slurry producer and the transport of big amounts of water from the producer of the oxide pigments to its user.

Drying the oxides down to a residual moisture of less than 5% without intense milling but through granulation, will result in the formation of solid agglomerates, depending upon the water soluble impurities, the primary particle size and -shape ; these will not sufficiently dissolve in the concrete mixing process or during formation of a simple slurry and will negatively impact its yield.

It is the objective of the present invention to create a pigment preparation, which upon its use will neither generate dust nor dirt and that will avoid the disadvantages of the up to now known products when used in form of their liquids or pastes and /or dry powders for mass coloring of construction materials.

Therefore the invention comprises a pigment preparation containing one or more coloring inorganic metal oxides for the mass coloring of construction materials like concrete, mortar, asphalt etc. This preparation is characterized by comprising moist granules that flow freely and may be poured that contain said metal oxides and having a moisture content between 5 to 50 weight % per granular mass.

This color preparation is preferably produced by dehydrating an aqueous suspension of minimum one coloring inorganic metal oxide into a mass with a paste like consistency and a water content between 5 to 50 weight % and/or by obtaining said moisture content by mixing with said slurry dry metal oxide powder and /or powders of inert materials, by granulating said mass and potentially coat said granules with dry powders as mentioned or with powders of substances that will harden when in contact with moisture.

Obviously because of a structural viscosity of the moist metal oxide mass, and there where a durable separation of the granules must be obtained with a minimum of separating agent, which are the aforementioned powders for drying added to the moist metal oxide masses, granulation procedures have shown to be advantageous, that renounce the application of pressure and shear, and that form the granules by cutting and /or peeling methods without moulding the materials to be granulated. The required structural strength of the granules, which means its ability to be poured and its property of flow may be obtained with less addition of the mentioned powders at equal granular humidity. Obviously the transformation temperature will also influence the structural viscosity.

Using the color preparations according to the invention will result in obtaining the desired color effects in the aforementioned construction materials ( concrete, mortar, asphalt etc.) by mixing these with granules of one or more colors; it is of advantage to also use the separation agent as a color donor .

Particle size of the granules is preferably between 1 to 10 mm, since bigger granules ask for significantly longer mixing time during the concrete mixing process or the preparation of the cement slurry. Smaller granules increase use of the separation agent and may dry out more easily due to the separation agent, an effect that leads to pigment aggregates more difficult to be dispersed and requesting higher pigment use.

- From the separating agents those have proven to be advantageous who have primary grain of a size bigger than the fineness of the grain in the moist granule.
- The metal oxides used in color preparations according to the invention may be those that are also used in paint and painting technology. The color preparation may contain the metal oxide or the metal oxides alone or in combination with extenders and impurities that are contained especially in oxides that are produced as industrial byproducts. Use of iron oxides presents a special advantage, possibly as a mixture with other color providing inorganic metal oxides because of their low prize, color fastness and resistance to weather.

Other color yielding oxides are used mainly in color preparations where the color spectrum of the various iron oxides does not yield the requested color. It is also possible to use carbon black as an additional pigment which together with the use of iron oxide pigments may lead to interesting color effects.

The surface treatment of the obtained granules with dry powders may or may not be done. Powders that will harden when in contact with moisture may also be applied. An example of such powder is fired gypsum that will harden upon contact with the moist surface of the granules and will increase their structural stability.

Another possibility to increase the stability of the granules comprises to coat these either with solutions of polymeric sodium silicate or plastic resin.

The oxides used for the production of the mentioned moist granules may be synthetic products, natural products or materials that contain such oxide as an industrial byproduct or waste product. Such a waste product that disposes of coloring properties, is for instance Red Sludge, a clay containing material that occurs during production of bauxite. Moisture content of Red Sludge varies according to the history of its deposit between 25 to 45%. As such this product can neither be manipulated nor metered for coloring purposes, since it turns into a solid lump by storage through its own weight. Therefore it does not possess the necessary ability to be poured or to flow and thus to be used for a defined mixing process. Upon drying hard agglomerates are formed due to the carbonates drying out of the solution. These render a dispersion into the primary aggregates due to a reduction of specific surface and therefore in yield economically very difficult. On the other hand, taking Red Sludge as a base material it is possible to obtain a large color spectrum, from orange yellow via ocker to red and a darkbrown via the addition of other color components as powders.

The organic metal oxide, that has been treated to having a moisture content between 5 to 50% by weight as previously described is preferably used in form of its granules being shaped like little sausages, tablets, pellets, lumps, scales or other similar shapes.

The powder that is potentially scattered onto the granule's surface functions as a separating agent between the individual granules and increases the solid's content at least at the surface of the granules, depending upon granular shape, the physical properties of metal oxide and the separating agent such that the mixture of granules and powder, even in big containers and / or under its own static pressure may continue to flow or to be poured.

Such a color preparation has the advantage that only a small fraction of the pigment needs to be dried and ground. Transport cost for the remainder of the water is significantly less as compared to liquid preparations and simple packing that resists moisture (plastic bags, containers made out of textile) is sufficient for transport and storage. Since color preparations in this form are much more easily dispersed into their primary grain size than aggregates resulting from normal powder milling of dried pigment, these are more easily transformed, where used, into their slurries with simple agitators. This shows by the fact, that slurries made from undried pigments do settle much less than slurries made from dried and ground pigment.

It has also been found that the sand and aggregates in a mix of said construction material show good dispersing properties; therefore the color preparation according to the invention may be added as is into said mix and dispersed with good results. This dissolution of the granules will be promoted by already present additives like dispersants, pore entraining agents, liquefiers and other.

- Direct use of the moist granules is also possible for use with binders that do not tolerate water, if these granules are added to and mixed with the aggregates that are intensely mixed and then heated, for instance when used in asphalt, before the binder is added to it. By doing so, the moisture present in the granules will be dried timely and the granules will be ground like in a mill by the aggregates present. Another possible domain of use of these color preparations is with sulfur concrete.

The Invention will be further explained by the following examples.

Example 1: A cutter mill has a horizontally rotating disk of 0.5 mm thickness and cutting holes with a diameter of 6mm with a division of 25mm. Red Sludge with a water content of 30% is added into this mill. The material hereby is transported against a breaker and leaves the cutting mechanism without pressure being applied having the shape of little sausages being formed as semi cycles or a sickle. Below the cutter plate 20% by weight of a dried ground red iron oxide with a yellowish hue is thrown onto the granule's surface and mixed. Such color preparation is added to a concrete mix, before the water is added, in an amount between 3 to 10%. The concrete obtained shows the color of a fired clay tile.

Example 2: As described in example 1 iron oxide with a purity of 98% in its powder form is added and mixed below the cutter plate, said iron oxide being a product from the "Ruthner-process" when recycling the salt brine from the treatment of steel coils in steel mills. This mixture then is sieved via a 2 mm sieve. About 10% of the powder attaches to the granules in sausage shape as a separating agent. The remainder may be reused. This color preparation used in amounts from 0.5% upwards in the concrete mixer conveys to the concrete products a beige to clay colored hue.

Example 3: The color preparation according to example 2 is added into the aggregates of an asphalt mix in a heated drum as a partial or total substitute of the usually used filler (5 to 20% per total weight). The resulting asphalt coating is brown to reddish brown in color.

Example 4: the filter cake of an iron oxide yellow pigment with a well developed needle structure and a moisture content of 60% is granulated as in example 1, but by using 20% by weight of a fired quickly reacting gypsum.

10  
9  
8  
7  
6  
5  
4  
3  
2  
1

This material mixture is transported on a conveyor belt in a one layer thickness until most of the gypsum has reacted. The color preparation is added into the concrete mixer in amounts as indicated in example 1. The obtained concrete products are yellow.

Example 6: A mixture containing filter cake of iron oxide yellow pigment and a dispersing agent are dried to a water content of 20% and granulated thereafter. The concrete products obtained are yellow.

Example 7: A filter cake from the wet de-dusting unit of a LD Converter steel mill that contains approx. 75%  $Fe_2O_3$  is ground via a hammer mill. There are obtained moist pourable sand like granules conveying a brown color to concrete.

50005230 - 110202

Claim:

Color preparation, containing one or more coloring inorganic metal oxides for the mass coloring of construction materials like concrete, mortar, asphalt and similar, characterized by that it consists of pourable moist granular material made of the aforementioned metal oxides with a water content of 5 to 50 percent per weight of granular mass.

1620117-8810000